

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-187882

(P2001-187882A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 3/22		C 0 9 K 3/22	E
C 0 8 J 3/05	C E Y	C 0 8 J 3/05	C E Y
C 1 4 C 3/22		C 1 4 C 3/22	
// C 0 8 L 33:00		C 0 8 L 33:00	

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-325369 (P2000-325369)

(22) 出願日 平成12年10月25日 (2000.10.25)

(31) 優先権主張番号 6,071,613 (96)

(32) 優先日 平成11年10月25日 (1999.10.25)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590007035

ローム アンド ハース カンパニー

ROHM AND HAAS COMPAN Y

アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
バニア州 フィラデルフィア、インディペン
デンス モール ウェスト 100(72) 発明者 アントン・ジョージ・エル・アマ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18074,
パーキオメンビル、バビントン・ロード・
133

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 革処理のための水性組成物の製造

(57) 【要約】

【課題】 固体革加工用化学品のダスティングを少なくする方法を提供すること。

【解決手段】 革処理のための水性組成物の製造方法であって、所定量の固体粒状革処理組成物を所定量の水性希釈剤もしくは担体に、皮なめし工場にて容器中で加えることを含み、該固体粒状組成物は、該固体粒状組成物の全重量に基づいて0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上の粒状吸湿性物質を含む；さらに該固体粒状組成物を該水性希釈剤もしくは担体に溶解するかまたは分散させることを含む方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 革処理のための水性組成物の製造方法であって、所定量の固体粒状革処理組成物を所定量の水溶性希釈剤もしくは担体に、皮なめし工場にて容器中で加えることを含み、該固体粒状組成物は、該固体粒状組成物の全重量に基づいて0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上の粒状吸湿性物質を含む；さらに該固体粒状組成物を該水性希釈剤もしくは担体に溶解するかまたは分散させることを含む方法。

【請求項2】 該吸湿性物質が、酸性もしくは塩基性のモノエチレン性不飽和モノマーまたはその混合物の重合単位50重量%以上を含む有機吸湿性ポリマーである請求項1記載の方法。

【請求項3】 該モノエチレン性不飽和モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸およびそのような酸の無水物；酸の置換された（メタ）アクリレート；酸置換された（メタ）アクリルアミド；および塩基置換された（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリルアミド；それらの塩基性塩ならびにそのようなモノマーの混合物からなる群より選択される請求項2記載の方法。

【請求項4】 吸湿性物質が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、そのような酸の無水物、そのようなモノマーの塩基性塩およびそのようなモノマーの混合物からなる群より選択される1種以上のモノマーから、任意的に（C₁～C₈）アルキル（メタ）アクリレートからなるモノマー群より選択される1種以上の追加のコモノマーの存在下で重合されるポリマーである請求項3記載の方法。

【請求項5】 吸湿性物質が、アクリル酸のホモポリマー、または50重量%より多い重合したアクリル酸もしくはその塩基性塩を含むアクリル酸のコポリマーである請求項4記載の方法。

【請求項6】 粒状組成物の全重量に基づいて0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上の粒状吸湿性物質を含む固体粒状革処理組成物を、皮なめし工場において革処理のための水性組成物の製造に使用する方法。

【請求項7】 固体のダスティング革処理組成物を非ダスティングにする方法であって、粒状固体のダスティング革処理組成物を、粒状固体吸湿性物質と混合して混合物を形成することを含み、この吸湿性物質は該混合物中に、該混合物の全重量に基づいて少なくとも0.1重量%、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上の量で存在する方法。

【請求項8】 吸湿性物質をダスティング防止剤として固体粒状革処理組成物において使用する方法。

【請求項9】 吸湿性物質を、ダスティング防止オイルの代用物として固体粒状革処理組成物において使用する

方法。

【請求項10】 i) 粒状組成物の全重量に基づいて0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上の粒状吸湿性物質を含む固体粒状革処理組成物；ii) 該固体粒状組成物を水分にさらすことなく受け取り、運び、かつ貯蔵するために適当な包装；ならびにiii) 容器中で、所定量の該粒状組成物を所定量の水溶性希釈剤または担体中に溶解もしくは分散させて革処理のための水性組成物を形成するための指示を含む、皮なめし工場で該固体粒状組成物を取り扱うための指示を含む商品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、革処理のための水性組成物の製造方法に関する。特に、本発明は、吸湿性粒子の使用を含む方法に関する。

【0002】

【従来の技術】革の湿潤最終処理（wet end treatment）に関係する革加工業者は、皮なめし工場で使用される化学品、特に、より危険な化学品を製造工場から、固体の形（例えば粉末）よりはむしろ液体の形（例えば溶液、懸濁液、分散液またはエマルジョン）で供給されるのを好む傾向がある。この理由は、制限された環境で危険な化学品を扱うことに関係する問題から導かれる：液体は、粉末に関連するダスティング（dusting）の問題がない。実際、工場の雰囲気における少量のちりでさえその存在が、労働者に健康上の危険を与え、燃焼の危険を与えることがあるので、ダスティングの問題への革加工業者および配合者の関心が増している。

【0003】化学品を液体の形で供給するとダスティングの問題は克服するが、液体は、固体の形で化学品を輸送するより高価であり得る。現在革加工業者に供給されている多くの粉末製品（例えばフェノール系の再なめし剤（retanning agent））はダスティングが生じるので、多くの国で健康および安全についての法律制定はまもなく、革加工業者に、労働者がダスティング物質にさらされるのを減らすように強制するようになると考えられている。幾らかの粉末製品、例えば染料は、ダスティング防止助剤／剤（例えば、鉱油）を含んで、粉末が飛散しないようにしている。しかしながら、ダスティング防止オイルは、粉末染料と共に皮なめしミル（tanning mill）に含まれるので、得られる革は、ダスティング防止オイルで含浸されるようになる。染料中のダスティング防止オイルおよび他の固体添加剤は、曇りに寄与する主なものであり、曇りは自動車や航空機の革においては特に有害な特性である。

【0004】南アフリカ特許出願第9711432号は、前なめしした（pretanned）革裸皮の同時再なめし（retanning）およびファットリカー

(fatliquoring) のための組成物を開示する。この組成物は、10～60℃で少なくとも8倍の量の水に添加されたときに、均質な混合物を与えるような形で提供される。この組成物は好ましくは固体状であるが、また溶液、分散物またはエマルジョンの形状でもあり得る。この組成物は、非ダスティング (non-dusting) であると開示されている。この非ダスティング性は、組成物中のファットリカー剤の存在から導かれると思われる。ファットリカー剤は、脂肪性、油性またはワックス性の性質であるので、開示された固体の再なめし剤に本質的にちりを抑える効果を与える。この組成物は、皮なめし工場に配送される前に供給業者によって製造されるので、供給業者は事実上、固体組成物の再なめし成分とファットリカー成分との相対的濃度を定め、それによって、革加工業者が皮なめし工場においてこれらの成分の濃度を変えるのを制限する。このことは、革加工業者によっては受け入れられるが、革加工業者は一般に、再なめし成分およびファットリカー成分の濃度を彼ら自身で変える自由を保持し、それによって、例えば、最終の革に異なる効果を生じさせるために、異なる反応条件が必要とされるときに、または、処理されるべき革の質またはタイプが変えられ、最終の革に同じ効果を生じさせるために異なる反応条件が必要とされるときに、加工条件を変える機会を与えられることを好む。再なめし剤が、任意的にファットリカー剤の不在下で固体の形で供給されることができるとは、この南アフリカ特許出願には開示されておらず、または示唆されていない。

【0005】アクリル酸のホモポリマー（ポリアクリル酸）、50重量%より多く重合されたアクリル酸を含むコポリマーおよびそれらの塩基性塩（ここでは、個別に、または集合的にアクリル酸のポリマーと称する）は、何年もの間、革の湿潤最終処理 (wet end treatment) において再なめし剤として使用されてきた。そのような再なめし剤はいつも、液体の形で革加工業者に供給されてきた：ポリアクリル酸は水に可溶であり、よってポリアクリル酸に基づく再なめし剤は水性溶液として革加工業者に供給され、50重量%より多く重合されたアクリル酸を含むコポリマーは、重合されたモノマーの疎水性および／または中和の度合いによって、水に可溶であるか、または不溶であり得、よって常に、水性溶液もしくは水性懸濁液、分散液またはエマルジョンとして革加工業者に供給されてきた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、固体革加工用化学品のダスティングを少なくする方法を提供することである。好ましくは、この方法は、広い範囲の固体革処理化学品において、例えば、革作成プロセスのバッチング工程 (bating step) での取り扱い中にダスティングを減らすために粉末化された酵素に

おいて、および、革作成のなめし工程における取り扱い中のダスティングを減らすために、粉末化されたなめし用化学品、例えば硫酸クロムまたは植物抽出物において使用することができる。

【0007】別の態様においては、所定量の水に直接溶かすかまたは分散させた後、革の湿潤最終処理において再なめし剤として使用することを意図された、固体の非ダスティング組成物を提供することが、本発明の目的であり、この組成物は、組成物を実質的に非ダスティングにするためのファットリカー剤または他の成分の存在を本質的に必要としない。別の態様においては、ダスティング防止オイルの代用物を提供することが本発明の目的であり、この代用物は、革の曇りに寄与しない。

【0008】本発明に従って、革を処理するための組成物の製造方法が提供され、この方法は、皮なめし工場、容器中で、所定量の固体粒状革処理組成物を所定量の水性希釈剤または担体に添加することを含み、この固体粒状組成物は、該固体粒状組成物の全重量に基づいて0.1重量%以上の粒状吸湿性物質を含み；該固体粒状組成物を該水性希釈剤もしくは担体に溶解または分散させることを含む。本発明の別の態様では、i) 粒状組成物の全重量に基づいて0.1重量%以上の粒状吸湿性物質を含む固体粒状革処理組成物；ii) 該固体粒状組成物を水分にさらすことなく受け取り、運び、かつ貯蔵するために適当な包装；ならびにiii) 容器中で、所定量の該粒状組成物を直接所定量の水性希釈剤または担体中に溶解もしくは分散させるための指示を含む、皮なめし工場で該固体粒状組成物を取り扱うための指示を含む商品が提供される。包装が、水性の環境に可溶であるかまたは、なめしミルの機械的作用によって容易に壊される1つの実施態様においては、商品が、なめしミル中で水または他の水性希釈剤もしくは担体に直接加えられる。

【0009】本発明の別の態様では、革を処理するための水性組成物（例えばなめし液浸漬、なめし、再なめし、または着色用組成物）の工場での製造において、固体粒状組成物の全重量に基づいて0.1重量%以上の粒状吸湿性物質を含む固体粒状革処理組成物を使用することが提供される。本発明の別の態様では、固体ダスティング革処理組成物を非ダスティングにする方法が提供され、この方法は、粒状固体ダスティング革処理組成物を粒状固体吸湿性物質と混合して混合物を形成することを含み、吸湿性の物質は該混合物中に、該混合物の全重量に基づいて少なくとも0.1重量%の量で存在する。本発明の別の態様では、吸湿性物質を、固体粒状革処理組成物においてダスティング防止剤として使用することが提供される。この態様の1つの実施態様においては、吸湿性物質を、固体粒状革処理組成物において固体中のダスティング防止オイルの代用物として使用して、最終の革における曇り特性に望ましくなく寄与する成分の数を

減らすことが提供される。

【0010】好ましくは、水性希釈剤もしくは担体は水であり、この水は任意的に他の革処理用化学品の溶液もしくは分散液を含むことができる。本明細書においては、「固体粒状革処理組成物」とは、その粒子が、水性希釈剤もしくは担体（例えば水）に溶解または分散されて、革の処理のために適当な水性組成物を形成することができる固体粒状形態の組成物を意味する。慣用の包装で供給されるような溶けない、または分散しない乾燥した固体粒子は、それ自体が革の処理のために適当ではないことが認識される。

【0011】驚くべきことに、非常に少量の吸湿性物質しか含まない粉末組成物が、湿気のある環境、例えば皮なめし工場で典型的に見出される環境にさらされたときに、非ダスティングであることができることが見出された。吸湿性物質が再なめし剤であるなら、本発明は、革加工業者が固体再なめし剤（所定量のファットリカー剤と混合されない）を使用することを有利に可能にし、よって、革加工業者は、皮なめし工場での加工反応条件を変える能力を保持することができ、ならびに、輸送コストを減らすことから、潜在的な財政的利益を得ることができる。吸湿性物質が、固体染料組成物中でダスティング防止オイル（例えば鉱油）の代用品として使用されるなら、これは、例えば自動車または航空機の革における曇り特性に望ましくなく寄与する、最終の革における成分の数を減らす。

【0012】好ましくは、ブレンドされていない乾燥（皮なめし工場に供給されたままの）粒状吸湿性物質は、25℃にて相対湿度50%を有する雰囲気中から18時間で、該吸湿性物質の乾燥重量に基づき少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも10重量%の水を吸収することができる。

【0013】吸湿性物質は、有機または無機であることができる。好ましくは吸湿性物質は、50重量%以上、好ましくは75重量%以上、より好ましくは100重量%の酸性もしくは塩基性のモノエチレン性不飽和モノマーまたはその混合物の重合単位を含む有機吸湿性ポリマー、例えばアクリル酸のポリマーである。好ましくは、該モノエチレン性不飽和モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸およびそのような酸の無水物；酸置換された（メタ）アクリレート、たとえばホスホエチル（メタ）アクリレートおよびスルホエチル（メタ）アクリレート；酸置換された（メタ）アクリルアミド、例えば2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸；および、塩基置換された（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリルアミド、例えばアミン置換された（メタ）アクリレート、たとえばジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ターシャリーブチルアミノエチル（メタ）アクリレートおよびジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドが挙げられ

る；それらの塩基性塩ならびにそのようなモノマーの混合物からなる群より選ばれる。より好ましいモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸およびそのような酸の無水物；酸置換された（メタ）アクリレート、たとえばホスホエチル（メタ）アクリレートおよびスルホエチル（メタ）アクリレート、それらの塩基性塩ならびにそのようなモノマーの混合物からなる群より選ばれる。最も好ましいモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、そのような酸の無水物；そのようなモノマーの塩基性塩ならびにそのようなモノマーの混合物である。1つの実施態様においては、ポリマーの吸湿性物質は、ホモポリマーである。1つの実施態様においては、最も好ましいホモポリマーはポリアクリル酸であり、別の実施態様においては、最も好ましいコポリマーは、アクリル酸とマレイン酸とのポリマーである。ポリマーが、1種以上の先に挙げた酸性および塩基性のモノマーの他のモノマーを含むコポリマーであるなら、追加のコモノマーは好ましくは、 $(C_1 \sim C_8)$ アルキル（メタ）アクリレートからなるモノマー群より選ばれる。ポリマーは好ましくは、1,000~250,000、より好ましくは1,000~100,000の重量平均分子量を有する。無機の吸湿性物質の例としては、乾燥硫酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムが挙げられる。

【0014】吸湿性物質、例えばアクリル酸のポリマーは、慣用のプロセス、例えば噴霧乾燥によって、固体状、例えば粉末または粒子状で製造することができる。例えば洗剤配合物の製造において（例えば、皿洗い用組成物および洗濯用組成物において）は、習慣的に固体のポリアクリル酸が使用されてきた。湿潤雰囲気中にさらされると、固体のポリアクリル酸は初期には粘着性になり、次いで、経時的に最終的には、粘稠な液体に変わる。この固有の吸湿特性は驚くべきことに、皮なめし工場の湿潤環境において実際的な利点であることが見出され、ここでは、乾燥ポリマー粒子を取り扱うことによるちりの問題について異なる予想がされ、ポリアクリル酸およびそのブレンドの乾燥粒子は驚くべきことに、皮なめし工場において、雰囲気から非常に速く湿気を吸収するので、細かいちり形成粒子が互いに、またはより大きい粒子に付着し、ちりを形成できないか、または形成されるちりの量を減らす。

【0015】実際に、粒状吸湿性ポリマー再なめし剤を皮なめし工場の湿潤雰囲気中に最初にさらしてから、粒状再なめし剤を水に加えて水性再なめし組成物を形成する時点までの時間は、再なめし剤が湿潤粉末になる量の湿気を雰囲気から吸収するだけであるくらいに十分短い。しかしながら、使用前に湿潤雰囲気中にあまりに長くさらされたままであると、粒状の再なめし剤は雰囲気から湿気を吸収しすぎて取扱いが容易でなくなることがある。吸湿性物質は固体革処理組成物中に、該組成物の全

重量に基づいて少なくとも0.1重量%の量で存在する。好ましくは吸湿性物質は固体組成物中に、少なくとも0.5重量%、より好ましくは少なくとも1重量%の量で存在する。

【0016】本発明の1つの特定の実施態様においては、固体粒状組成物は、該粒状組成物の全重量に基づいて50重量%以上の粒状有機吸湿性ポリマー再なめし剤を含む。固体粒状組成物の好ましくは75重量%以上、より好ましくは100重量%が、該有機吸湿性再なめし剤からなる。この実施態様における適当な再なめし剤はポリアクリル酸である。好ましくは、固体組成物および水性希釈剤もしくは担体が互いに混合される容器は、なめしミルであるが、組成物および水性希釈剤もしくは担体は、なめしミルに添加する前に、ブレンド容器中で混合されることができる。組成物を水性希釈剤もしくは担体に加えるか、または水性希釈剤もしくは担体を組成物に加えるかについては重要ではない。

【0017】幾つかの実施態様においては、固体粒状組成物は、吸湿性物質の他に1種以上の成分を含む。例えば、組成物は、1種以上の以下の成分を含むことができる：酵素；なめし剤、例えば硫酸クロムまたは植物抽出物、例えばケブラチョ（Quebracho）；再なめし剤；サルフェート化およびサルファイト化されたファットリカー剤およびポリマー柔軟剤；中和剤、例えば酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムもしくはアンモニウム；難燃剤、例えばトリシヒドロキシメチルホスフィン；担体、例えば小麦粉、クレイ、シリカ、ゼオライト、木材破片（wood dust）；着色剤、例えばアニオン性およびカチオン性染料および顔料。これらの追加の成分はそれ自体が、親水性か疎水性の性質であり得る。とにかく、固体組成物中の十分な吸湿性物質の存在は、粒状組成物を非ダスティングにする。なお別の実施態様においては、本発明は、固体の吸湿性ポリマーを、革染料組成物中のダスティング防止オイルの代用物として使用することを提供する。好ましくは、吸湿性ポリマーはまた再なめし剤として働く。好ましくは染料は、アニオン性および塩基性の染料と着色剤ならびに一般的顔料からなる群より選択される。種々の実施態様の本発明を、以下の実施例においてさらに記載する。

【0018】

【実施例】実験

全て固体粒状物質は、市販に供給されているまま、すなわち乾燥品として使用した。それらを包装から気密容器に移し、急いで封をして雰囲気中の水分の取り込みを最小にした。固体の吸湿感受性を、一定温度（25℃）および一定の相対湿度（50%）を有する部屋（以後、CTHRと略記する）で測定した。ふたをしていないアルミニウムの皿（pan）を秤量（～1.3グラム）し、次いで固体（～3.5グラム）を加えた。固体を含む、ふたをしていないアルミニウムの皿をCTHRに18時

間置いた後、再秤量した。固体の%水分取り込み量を、 $100 \times (\text{固体の最終重量} - \text{固体の初期重量}) / \text{固体の初期重量}$ として計算した。

【0019】固体粉末の相対的ダスティング感受性（Relative Dusting Susceptibility）は、2つの視覚的方法のうちの1つによって測定した。1つの方法においては、粉末（CTHRで調整しているか、またはしていない）を28gのガラスびんに封入した。人差し指を用いて軽くたたいたり／激しく揺らしたり（tap/jolt）することから動的エネルギー衝撃でそれを刺激して（以後、タップダスト法（Tap Dust Method）と呼ぶ）、固体の上のヘッドスペース（head space）にちりの乱流を生じさせた。空気中で運ばれる固体の量および次いで空気空間中のその細かい粉末の持続性により、相対的ダスティング感受性を測定した。乱流の塵の中の固体の量が多ければ多いほど、かつ、それがほこりとして長く持続すればするほど、ダスティングに関して悪く評価された。われわれの視覚的評価においては、低いまたは最小のダスティングは、0という数字の評点を与えられた。望ましくないダスティングの最高レベルは、5という数字の評点を与えられた。別の方法では、手で振ること（以後、シェイクダスト法（Shake Dust Method）と呼ぶ）を用いて、塵の乱流を作った。粉末（224gのガラスびん（jar）中に100g）を手で前後に5回振とうし、そして固体を沈降させた。固体の塵に対する感受性を、固体の上のヘッドスペース中の微粉を沈降させ、透明にする時間に比例するものとした。塵が沈降するまでの時間が長いと、第1の方法で使用したのと同じ評価尺度での劣った評点（すなわち5）に等しい高い数字を与えた。非常に低いパーセンテージ濃度のポリアクリル酸が粉末製品と混合されるときには、大きな試料を使用した。大きな混合物試料を用いるときには、シェイクダスト法が好ましかった。というのは、単に、そのような大きな試料を実際に刺激して、タップダスト法によって塵の乱流を生じさせることはできないからである。結果を表1に示す。

【0020】表1についてのコメント

粉末製品：ケブラチョ（Quebracho）は、天然の植物起源のなめし物質である。TANIGAN（商標）OSおよびBAYKANOL（商標）TF-2Nは、バイエル（BAYER）AGにより供給される、合成の代用なめし剤である。

ポリアクリル酸：2種の市販の入手可能なポリアクリル酸を使用し、AおよびBと表した。ポリアクリル酸Aはアクリル酸のホモポリマーで、分子量（Mw）=4,500ドルトン（D）を有し、水酸化ナトリウムで完全に中和されている。ポリアクリル酸Bは、80重量部のアクリル酸および20重量部のマレイン酸のコポリマーで、Mw=20,000ドルトン（D）を有し、水酸化ナトリウムで1

00%中和されている。

【0021】混合物中の%ポリアクリル酸：粉末製品とポリアクリル酸AおよびBとのブレンドに言及するときは、混合物中で言われた関連ポリアクリル酸の量は、重量%である。

混合方法：粉碎は、粒径を減らし、表面積を増加させるための確立された方法である。乳鉢および乳棒を用いて10分間粉碎を行った。幾つかの成分を同時に粉碎するときには、均質なブレンドが得られる。粉碎を用いないときは、混合物の成分を封をしたガラス容器（28gま

たは224g）中で手で1分間振って、均質なブレンドを作った。

重量%水分取り込み量：これは、実験の欄で上記したようにして測定した。

相対的ダスティング感受性：これは、実験の欄で上記したようにして視覚的に評価した。表1で使用了ダスティングの評定のすべて（実施例7、8、14および15を除く）は、タップダスト法によって測定した。

【0022】

【表1】

表1. ポリアクリル酸およびそれらと粉末状の他の革用製品との混合物の吸湿性および相対的ダスティング感受性

実施例	粉末製品	市販のポリアクリル酸	混合物中の%ポリアクリル酸	混合方法	CTHRでの調整なしの相対的ダスティング感受性	CTHRでの%水分取り込み
1	なし	A	100		0	23.6
2	なし	B	100		0	16.3
3	ケブラチヨ	なし	0		1	0
4	TANIGAN (商標) OS	なし	0			4.0
5	ケブラチヨ	なし	0	粉碎*	3	
6	ケブラチヨ	A	19.5	粉碎		8.1
7	TANIGAN (商標) OS	なし	0		3 (振とう)	
8	TANIGAN (商標) OS	A	1	振とう	2 (振とう)	
9	TANIGAN (商標) OS	なし	0	粉碎*	4	
10	TANIGAN (商標) OS	B	11.1	粉碎	3	
11	TANIGAN (商標) OS	B	11.6	粉碎		4.7
12	TANIGAN (商標) OS	A	20.0	振とう	1	
13	TANIGAN (商標) OS	A	20.0	粉碎	2	
14	BAYKANOL (商標) TF-2N	なし	0		3 (振とう)	
15	BAYKANOL (商標) TF-2N	A	0.5	振とう	2~3 (振とう)	

TANIGANおよびBAYKANOLは、バイエルAGの商標。

* 実施例#5~#9は混合物ではないが、相対的ダスティング感受性測定前に粉碎された。

【0023】実施例

実施例1および2は、それぞれ本発明のポリアクリル酸AおよびBのCTHRでの調整なしで、吸湿性および低いダスティング感受性を示す。実施例1のポリアクリル酸Aおよび実施例2のポリアクリル酸B（両方共供給されたもの）は、CTHRに18時間置かれたときに、それぞれ23.6%および16.3%の雰囲気中水分を吸収した。実施例3および4は2種の非吸湿性物質を示し、これは供給されたものだが、CTHRに18時間置かれたときに5%未満の雰囲気中水分を吸収した。CTHRにて調整後のそれらのダスティングを報告する。

【0024】実施例5は、比較的粗い粒径を有するケブ

ラチヨが、実施例3と比べて、粉碎されるとき有意にダスティングがより大きくなったことを示す。実施例6は、供給されたポリアクリル酸Aを実施例5のケブラチヨに加えると、混合物を粉碎し、CTHRにてそれを調整した後に試験した場合に、非常にダスティング感受性が減らされたブレンドを与えたことを示す。実施例7は、TANIGAN（商標）OS（供給されたもの）が高いダスティング感受性を有していたことを示す。

【0025】実施例8は、供給され、CTHRでの調整なしのポリアクリル酸Aを実施例7のTANIGAN（商標）OSに加えると、ダスティング感受性が減らされたブレンドを与えたことを示す。実施例9は、TAN

IGAN (商標) OSを粉砕すると、より高いダスティンク感受性を与えたことを示す。

【0026】実施例10は、供給されたポリアクリル酸Bを実施例9の粉末に加えると、ダスティンク感受性が減らされたブレンドを与えたことを示す。実施例11は、実施例10の粉末を追加的にCTHRにて調整すると、4.7%の水分を吸収し、これはダスティンク感受性をさらに減らしたことを示す。実施例12および13は、供給され、CTHRでの調整なしのポリアクリル酸Aを実施例9の粉末に加えると、混合物が振とうまたは粉砕によって混合されたかどうかにかかわらず、有意にダスティンク感受性が減らされたブレンドを与えたことを示す。実施例13は、実施例12の粉末を粉砕すると、その相対的なダスティンク感受性を悪化させたことを示す。実施例14は、BAYKANOL (商標) TF-2N (供給されたもの) は、高いダスティンク感受性を有していたことを示す。実施例15は、ポリアクリル酸Aを実施例14のBAYKANOL (商標) TF-2Nに添加すると、ダスティンク感受性が減らされたブレンドを与えたことを示す。

【0027】革の処理 一般

すべて再なめしした革を、重量の重い(1.9~2.3 mmの範囲で変わる厚さ)シェーブされた(shaved)湿潤青色のクロムなめしした(chrome tanned)牛革から製造した。再なめし工程は、ドーズマシーンビュー GmbH (Dose Maschinenbau GmbH) により製造されたマッチドタンニングドラム(matched tanning drum) (湿潤最終革処理法(wet-end leather procedure)のために特別に設計されたもの) 中で行った。これらの加熱された回転するステンレス鋼製ドラムは、約400リットルの容積を有していた。

【0028】再なめしまたは次の工程(例えば着色およびファットリカー) 中使用した重量すべては、なめしミル中の湿潤した、絞られ、シェーブされた青色のストック(クロムなめしした革)との相対重量に基づいていた。例えば、100パーセントフロート(float)は使用した湿潤青色の重量に等しい重量であり、200パーセントフロートは、再なめしした湿潤青色の皮(wet blue hide)の重量の2倍に等しいフロートの重量であった。

【0029】ポリアクリル酸Aの靴の甲革用途

以下の実験を使用して、市販の液体前駆体に対して、供給された、本発明の噴霧乾燥されたポリアクリル酸Aを用いて作られた革の相対的性能を評価した。湿潤青色の面(1.9~2.3 mm厚さ)を3つのだいたい等しい大きさの片に切断し、それぞれを、首(N)または胴(Middle) (V) または尻(Butt) (X) と

ラベルして、面上の相対的位置を示した。各片をさらに3つの片に切断し、それぞれを、1または2または3とラベルして、一般的面ラベル(N1N2N3) (V1V2V3) (X1X2X3) を与えた。各領域からの1つの片を次に、ポリアクリル酸Aおよびその市販の液体前駆体で処理するために、無作為に選択した。100重量%に等しい重量基準のN1V3X2とラベルした湿潤青色片は、なめしミル中で噴霧乾燥したポリアクリル酸Aの2%固形分を与えた。片N3V2X1は、噴霧乾燥した製品ポリアクリル酸Aに対して4.4%の液体前駆体を有する第2のマッチング(matching) なめしミル中で処理された。この液体のバージョンは、45%全固形分量を有しており、故に、付随する片は、ポリアクリル酸Aについて前のセットで使用したのと同等の2%の純固形分量を与えた。

【0030】この実験の詳細は以下のものであった。上記の湿潤青色片をなめしミル中に置き、ミルのふたを一部開けたままで、35℃にて5分間水洗した。水洗後、100%フロートをなめしミルに加え、45分間のドラミング(drumming) 時間中、示された片を1%ギ酸ナトリウムおよび0.5%重炭酸ナトリウムで中和した。中和した青色ストックを次に、ミルのふたを一部開けたままで、35℃にて5分間水洗した。排水後、片を上記した選択された片コードに従って分けた。3つの片からなるそれぞれの組をそのなめしミル中に置いた。100%フロートをN1V3X2とコードされた片に加え、再なめし剤としてそこで使用された2%の固体ポリアクリル酸Aを与えられた。噴霧乾燥したポリアクリル酸Aに対する市販の液体前駆体(4.4%)を100%フロートに溶解した後、再なめし剤として、また使用されたなめしミルに加えた。革のドラミングを1時間続けた。次に、各なめしミルに、0.5%のBAYGENAL (商標) BROWN CGGアニオン性染料を加え、さらに1時間ドラミングを続けた(BAYGENAL (商標) は、バイエルAGの商標である)。この時間の最後に、0.5%ギ酸(88%純度)を各なめしミルに加えて、次のファットリカー工程のための準備に、その付随するフロートのpHを4に下げた。10分間のドラミング後、なめしミルを排水し、ミルのふたを一部開けたままで、それぞれの革を50℃にて5分間水洗した。プロセスのこの時点で、6%の市販に入手可能なサルフェート化したファットリカー剤をまず、50℃で攪拌しながら100%フロートに分散させ、次いで、付随するなめしミルに加えた。混合物を1時間ドラミングした後、フロートから残余のファットリカー剤を除去するために0.5%ギ酸を各なめしミルに加えた。次に、ミルのふたを一部開けたままで、各ミル中の革を35℃にて5分間洗浄した。排水後、革を1晩強く引張った(horsed)。46℃にて3分間減圧(0.04バール未満)乾燥した。革を1晩空気にさらした。最後に、評価

のための準備で、ステーキング (staking) によって機械的に軟らかくした。

【0031】得られた革の性能を、柔らかさ、フルネス (fullness) ならびに、染料のインテンシティおよび均一性の主観的な特性について評価した。噴霧乾燥したポリアクリル酸Aを用いて作られた革の性能は、市販のポリアクリル酸Aの液体前駆体を用いて製造された革と本質的に同様であることがわかった。

【0032】染料およびポリアクリル酸の低ダスティング固体混合物の曇り性能

自動車の内装は低曇り性 (fogging susceptibility) を有することを自動車製造業者は要求する。室内装飾材料が、よく知られた曇り源である。曇りは、乗物の室内装飾 (例えば革、織物、またはビニル樹脂) から、熱の影響下で生じる残留物であり、後に、乗物の窓の内部で濃縮される。この曇りは望ましくない。第1に、フロントガラスの曇りは、特に夜に、ドライバーの可視性を減らし、または目をかすませる。曇りが油性であるなら、客室にもたらされた塵を捕集し、さらに可視性を低下させる。第2に、曇り成分は、原因となる室内装飾材料の最適性能に必要であり得る。例えば、ビニル樹脂の室内装飾材料からの曇りとしての可塑剤の連続的な損失は、それをもろくし、弱くし、ひび割れやすくする。

【0033】乗物の革を作る革なめし業者および加工材料の供給業者は、過去十年間にわたって、革の曇り性能に影響する鍵となる要因について認識するようになった。そのような要因の1つは、吸入経路によってなめし工場の労働者への染料の健康への危険を最小にするために、ダスティング防止剤として使用される鉱油を有する固体染料である。鉱油は、湿潤最終加工中、革に保持されるが、試験法DIN75201およびSAE J1756の試験条件下で曇りとして革から容易に放出される。この問題の1つの改善法は、染料をダスティングの危険のない液体状で供給することである。このことは、それに固有の不都合を有し、それは、染料が加水分解を非常に受けやすいことおよび輸送コストが増すことを含む。

【0034】吸湿性物質、例えば本発明において記載したポリアクリル酸のダスティング防止効果は、上記した従来の染料混合物の性能および取扱の限界を克服する。本発明の新規な染料混合物は固体であり、鉱油を含まず、優れた化学的安定性および貯蔵安定性を有し、かつこの混合物に包含されたポリアクリル酸は、革基体における固有のレベルを超えて、または存在する場合には元々の染料からの固有のレベルを超えて、曇り成分を加えない。

フロントページの続き

(72)発明者 モニカ・ウルリケ・フリッチェ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19044,
ホーシャム, ブラウン・ブライアー・サー
クル・431

(72)発明者 ジェイムズ・ジョーン・ホッダー
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18901,
ドイルズタウン, フェリー・ロード・1133